(19)日本国特許庁 (JP)

#### (12) 特 許 報(B2)

(11)特許番号

特許第3197716号

(P3197716)

(45)発行日 平成13年8月13日(2001.8.13)

(24)登録日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51) Int.Cl.7

識別記号

G 0 2 F 1/1333

500

FΙ

G 0 2 F 1/1333

500

# 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	<b>特願平</b> 5-285836	(73)特許権者	000003964				
			日東電工株式会社				
(22)出願日	平成5年10月20日(1993.10.20)		大阪府淡木市下穂積1丁目1番2号				
		(72)発明者	青木 豊				
(65)公開番号	特開平7-120741		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日				
(43)公開日	平成7年5月12日(1995.5.12)		東電工株式会社内				
審査請求日	平成11年11月11日(1999.11.11)	(72)発明者	宮田 渡				
			大阪府淡木市下穂積1丁目1番2号 日				
前置審查			東電工株式会社内				
		(72)発明者	豊岡 正英				
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日				
			東電工株式会社内				
		(74)代理人	100088007				
			<b>弁理士 藤本 勉</b>				
		審査官	吉野 公夫				
			最終質に続く				

## (54) 【発明の名称】 液晶セル用基板

(57)【特許請求の範囲】

\*【請求項1】

前記の化学式で表される脂環式エポキシ樹脂と酸無水物 系硬化剤を少なくとも用いた硬化体からなるガラス転移 温度が130℃以上の樹脂板層を少なくとも有してな り、酸素透過係数が5 cc・mm/m²・24時間・atm以下 透過率が80%以上で、厚さが0.3~1mmであること を特徴とする液晶セル用基板。

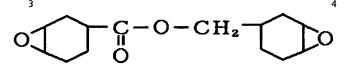
1

【請求項2】 ガスバリア層を有して酸素透過係数が2

cc・mm/m<sup>2</sup>・24時間・atm以下である請求項1に記載 の液晶セル用基板。

【請求項3】 ガスバリア層が厚さ10μm以下であ り、かつ酸素透過係数が0.5 cc・mm/m<sup>2</sup>・24時間・ で、透湿度が30g/m²・24時間以下であり、かつ光 10 atm以下の有機物層からなる請求項2に記載の液晶セル 用基板。

【請求項4】



前記の化学式で表される脂環式エポキシ樹脂と酸無水物 系硬化剤を少なくとも用いたガラス転移温度が130°C 以上の硬化樹脂からなり、ガスバリア層を有さずに酸素 透過係数が30cc・mm/m²・24時間・atm以下で、透 湿度が30g/m²・24時間以下であり、かつ光透過率 が80%以上で、厚さが0.3~1mmであるととを特徴 10 とする液晶セル基板用の樹脂板。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、軽量性、低透湿性、ガスバリア性、耐熱性等に優れて寿命や信頼性等に優れる 液晶セルが得られる樹脂系の液晶セル用基板に関する。 【0002】

【従来の技術】液晶セルの大画面化に際してこれまでの ガラス基板では、その易割裂性が障害となってその実現 を困難としていることから樹脂基板が検討されている。 樹脂基板ではその軽量性が液晶セルの大画面化により有 利に作用する利点などもある。

【0003】従来、樹脂からなる液晶セル用基板としては、ガラス転移温度130℃以上、曲げ弾性率50~1000kgf/mm²、複屈折率30nm以下、黄色度指数5mm以下、比重1.5以下、荷重撓み試験における撓み量10mm以下、厚さ0.3~0.7mmの樹脂板からなるもの\*

\*が知られていた(特開平5-186535号公報)。

【0004】しかしながら、かかる樹脂板からなる液晶セル用基板に透明導電膜を設けて液晶セルを形成した場合に、透明導電膜パターンに断線が生じて表示機能を喪失する致命的な問題点のあることが判明した。

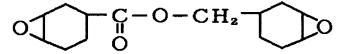
0 [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記の問題点を克服するために鋭意研究を重ねるなかで液晶セルにおける透明導電膜パターンの断線は、水分や酸素が基板を透過してセル内に侵入し、それが原因で断線問題の生じることを究明した。またその究明過程において本発明者らはさらに、セル内に侵入した水分や酸素が気泡を形成するまでに成長して外観不良を起こしたり、液晶を変質させうることを見出した。かかる水分や酸素の侵入問題は、液晶セルの大面積化により侵入量の増加を伴うことより深刻な課題である。

【0006】従って本発明は、セル内に水分や酸素が侵入しにくくて透明導電膜パターンの断線問題や気泡発生問題等を生じにくい樹脂系の液晶セル用基板の開発を課題とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】 本発明は、



前記の化学式で表される脂環式エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤を少なくとも用いた硬化体からなるガラス転移温度が130 C以上の樹脂板層を少なくとも有してなり、酸素透過係数が5 cc·mm/m²·24時間・atm以下で、透湿度が30 g/m²·24時間以下であり、かつ光透過率が80 %以上で、厚さが $0.3\sim1$  mmであることを特徴とする液晶セル用基板を提供するものである。

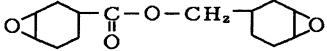
[0008]

【作用】上記の構成により、水分や酸素が侵入しにくく 40 て透明導電膜バターンの断線問題や気泡発生問題等を生※

※じにくい、大画面化に有利な樹脂系の液晶セル用基板と することができる。

[0009]

【実施例】 本発明の液晶セル用基板は、下記の化学式で表される脂環式エボキシ樹脂と酸無水物系硬化剤を少なくとも用いた硬化体からなるガラス転移温度が130℃以上の樹脂板層を少なくとも有してなり、酸素透過係数が5 cc・mm/m²・24時間・atm以下で、透湿度が30g/m²・24時間以下であり、かつ光透過率が80%以上で、厚さが0.3~1 mmのものである。



また本発明による液晶セル基板用の樹脂板は、上記の化学式で表される脂環式エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤を少なくとも用いたガラス転移温度が130℃以上の硬化樹脂からなり、ガスバリア層を有さずに酸素透過係数が30cc・mm/m²・24時間・atm以下で、透湿度が3

0g/m $^2$ ・24時間以下であり、かつ光透過率が80%以上で、厚さが0.  $3\sim1$ mmのものである。

【0010】従って本発明の液晶セル用基板は、前記した樹脂板の単層物やその積層物、あるいはそれをベース 50 層とする種々の機能層との重畳物などからなる複層物と して形成される。

【0011】 前記の液晶セル基板用の樹脂板を形成する樹脂としては、130℃以上のガラス転移温度を有する種々のものを用いうるが、少なくとも上記の化学式で表される脂環式エポキシ系樹脂が用いられる。ガラス転移温度が130℃未満の樹脂では、基板に1TO蒸着膜等からなる透明導電膜を設ける際に耐熱性に乏しくて変形する場合がある。

5

【0012】 好ましく用いうる樹脂は、150℃以上のガラス転移温度を有し、耐薬品性、表面硬度、透明性、光学的等方性、低吸水性、低透湿性、ガスバリア性、特に低酸素透過性に優れるものである。その例としては、上記の化学式で表される脂環式エポキシ系樹脂以外のエポキシ系樹脂、ポリジアリルフタレート、不飽和ポリエステル、ポリイソボニルメタクリレートなどの熱硬化性樹脂や、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂があげられる。

【0013】 前記において、耐熱性やガスバリア性、 低透湿性等の点より熱硬化性樹脂としてはエポキシ系樹 20 脂が好ましく用いられ、特に上記の化学式で表される脂 環式エポキシ系樹脂を単独で、あるいはそれとトリグリ シジルイソシアヌレートを混合して用いたものが好まし い。その硬化剤については、例えば酸無水物系のものが 無色透明性に優れる硬化物が得られやすい利点などを有 するが特に限定はない。

【0014】熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂は、1種又は2種以上を用いることができ、130℃以上のガラス転移温度が維持される範囲で他成分との共重合体や混合物などとして用いることもできる。なおポリイミド系樹脂 30やスチレン系樹脂、ビニルビロリドン系樹脂は、水分やガスを透過させやすいのでそれらを単独で用いることは好ましくない。

【0015】ちなみに、熱硬化性樹脂に共重合させうるものとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、スチレン、ジビニルベンゼンの如きビニル系モノマーなどがあげられる。

【0016】また前記の熱可塑性樹脂に混合しうるもの、あるいは共重合させうるものとしては、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリス 40 チレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールの如きビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きオレフィン系樹脂、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロースの如きセルロース系樹脂、あるいはそれらの樹脂を形成するモノマーなどがあげられる。ちなみにポリアリレートとポリカーボネート、あるいは更にポリエステル系樹脂を加えたアロイ化物は、耐熱性、耐薬品性、成形性などに優れる。

【0017】液晶セル用基板に用いる樹脂板の形成は、 μm以下とすることが好ましい。厚いガスバリア層は、 例えば注型成形方式、トランスファ成形方式、流延成形 50 黄色着色や透明導電膜の密着力低下の原因となりやす

方式、射出成形方式、ロール塗工成形方式、押出成形方式、キャスティング成形方式、反応射出成形方式(R I M)などの適宜な方式で行うととができる。 樹脂板の形成に際しては、必要に応じて例えば染料、変性剤、変色防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤などの適宜な添加剤を配合するととができる。

【0018】形成する樹脂板の厚さは、ガスパリア性や低透湿性、剛直性や薄型軽量性等の点より0.3~1mmである。かかる範囲であれば、液晶層に高度なギャップ 10 精度が要求されるSTN液晶セルの場合の基板の剛直性も満足させうる。なお樹脂板のかかる厚さは、上記した如く同種又は異種の樹脂からなる2層又は3層以上の積層物として達成されていてもよい。

【0019】 本発明において好ましく用いうる樹脂板は、 ガスバリア層を有しない状態において酸素透過係数が $30cc\cdot mm/m^2 \cdot 24時間 \cdot atm以下、好ましくは<math>15cc\cdot mm/m^2 \cdot 24時間 \cdot atm以下、特に<math>5cc\cdot mm/m^2 \cdot 24時間 \cdot atm以下であり、透湿度が<math>30g/m^2 \cdot 24時間以下、好ましくは<math>20g/m^2 \cdot 24時間以下であり、かつ光透過率が<math>80\%$ 以上のものである。

【0020】樹脂板には、例えば表面硬度の向上等を目的とするシリコーン系硬化樹脂等からなるハードコート層や、透明導電膜の密着性の向上等を目的とするプライマー層などの適宜な機能層を設けることができる。

【0021】樹脂板が本発明の液晶セル用基板における酸素透過係数を満足しない場合やガスバリア性のより向上をはかる場合には、ガスバリア層が設けられる。ガスバリア層を設ける位置は、樹脂板の片側表面が一般的であるが、表裏面に設けてもよく、また積層物からなる樹脂板の場合には中間に設けてもよい。また適宜な位置に2層以上のガスバリア層を設けることもできる。図1にガスバリア層を有する液晶セル用基板を例示した。11が樹脂板、12がガスバリア層である。なお2は、液晶セル用基板1に設けられた透明導電膜である。

【0022】ガスバリア層は、例えばポリマーの塗工膜等からなる有機物層や、シリカ等の無機蒸着層などとして形成することができる。形成効率等の点より好ましく用いうるものは塗工膜として付与できるポリマーである。そのポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、その部分けん化物、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデンなどの酸素透過係数が小さいもの、就中、酸素透過係数が0.5cc·mm/m²·24時間·atm以下のもの、特に0.01cc·mm/m²·24時間·atm以下のものである。なお塗工膜の形成は、例えばキャスティング方式やスピンコート方式などの適宜な方式で行うことができる。

【0023】形成するガスバリア層の厚さは、有機物層の場合10μm以下、就中5μm以下、無機物層の場合1μm以下とすることが好ましい。厚いガスバリア層は、 黄色や透明導電膜の密着力低下の原因となりやす

6

L1.

【0024】上記した酸素透過係数が30cc·mm/m²·24時間·atm以下、就中20~30cc·mm/m²·24時間·atm 程度の樹脂板に、酸素透過係数が0.5cc·mm/m²·24時間·atm以下である前記極薄の1層のガスバリア層を付加することで、酸素透過係数が2cc·mm/m²·24時間·atm以下で、厚さが0.3~1mmの液晶セル用基板を容易に得ることができる。なお液晶セル用基板の好ましい酸素透過係数は、0.4cc·mm/m²·24時間·atm以下であ

【0025】液晶セルの形成は、例えば液晶セル用基板に透明導電膜バターンを形成して対向配置し、その液晶セル用基板間に液晶を封入する方法などにより行うことができる。その透明導電膜ないしバターンの形成は、例えば酸化スズ、酸化インジウム、金、白金、バラジウムの如き透明導電膜形成材をスパッタリング法等により蒸着する方式や透明導電塗料を塗布する方式などの従来に準じた方式で行うことができる。透明導電膜上に必要に応じて設けられる液晶配列用の配向膜も同様に従来に準じた方式で行うことができる。

【0026】本発明の液晶セル用基板は、必要に応じて 偏光板や位相差板などの液晶表示装置を形成する他の素 材と積層した状態で液晶セルの形成に供することができ る。形成する液晶セルは、例えばTN型、STN型、T FT型、強誘電性液晶セル型など任意であり、STN型 等にも有利に用いることができる。

【0027】実施例1

前記の化学式で表される脂環式エポキシの樹脂100部(重量部、以下同じ)とメチルヘキサヒドロ無水フタル酸124部とトリーn-ブチルオクチルホスホニウムブロマイド1部からなる混合物を型に注入し、100℃で2時間、ついで170℃で16時間硬化処理して厚さ0.4mmの樹脂板を得た。

#### 【0028】実施例2

上記した化学式の脂環式エポキシの樹脂50部とトリグリシジルイソシアヌレート50部とメチルヘキサヒドロ無水フタル酸125部とトリーn-ブチルオクチルホス 40ホニウムブロマイド1部からなる混合物を用いて実施例1に準じ樹脂板を得た。

【0029】実施例3 実施例1で得た樹脂板の片面に10重量%ポリビニルア ルコール (PVA) 水溶液を塗布し乾燥させて厚さ5 μ

8

mのPVA層を設けて液晶セル用基板を得た。

【0030】実施例4 実施例2で得た樹脂板を用いたほかは実施例3に準じ液 晶セル用基板を得た。

【0031】比較例1

2.2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェ 10 ニル)プロパン60部、スチレン40部、アゾビスイソ ブチロニトリル1部及びジーt-ブチルパーオキシド2 部からなる溶験混合物を型に注入し、80℃で2時間、 ついで150℃で5時間硬化処理して厚さ0.4mmの樹 脂板を得た。

【0032】比較例2

比較例1で得た樹脂板を用いたほかは実施例3に準じ液 晶セル用基板を得た。

【0033】評価試験

透湿度、酸素透過係数、ガラス転移温度、光透過率 実施例、比較例で得た樹脂板及び液晶セル用基板について透湿度、酸素透過係数、ガラス転移温度、光透過率を調べた。なお測定はそれぞれ、透湿度についてはJIS Z 0208に基づくカップ法により、酸素透過係数についてはASTM D-3985に基づくオキシトラン法により、ガラス転移温度についてはTMA(昇温速度2°C/分、引張モード)により、光透過率については分光光度計(波長600mm)により行った。

【0034】耐湿・ガスバリア性

従来のガラス基板からなる液晶表示セルの形成方法に準 30 じて、実施例、比較例で得た樹脂板及び液晶セル用基板 に蒸着方式でITO透明導電膜を形成し、これを電極基 板として液晶を封入し液晶表示セルを形成した。前記に おいては、いずれの場合にもITO蒸着時に板に変形は 生じず従来のガラス系セルと同等の画質を示すものが得 られた。

【0035】次に前記の液晶表示セルを40℃、95% RHの雰囲気に300時間、又は1000時間放置し、それを取りだしてセル内に酸素又は水分の侵入による気泡の発生が有るか無いか、及びITO透明導電膜パターンの断線(表示素子の破損)が有るか無いかを調べた。【0036】前記の結果を表1に示した。

【表1】

			実 施 例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
透温度(g/m²·24時間)			17	18	1 2	1 3	3 5	3 2
酸素透過係数 (cc·mm/m²·24時間·atm)		22	25	0.5	0. 7	170	10	
ガラス転移温度 (℃)			185	183	185	183	190	190
光透過率(%)		9 5	9 2	9 4	9 2	8 2	8 2	
耐湿・	300	発泡	無	無	無	無	有	無
ガス	時間	断線	無	無	無	無	有	無
パリア	1000	発泡	有	有	無	無	有	有
性	時間	断線	有	有	無	無	有	有

【0037】表1より、比較例1の如く透湿度及びガス バリア性、就中、酸素透過率の高い基板ではセル内に水 分や酸素が侵入しやすくて寿命や信頼性に劣り、例え比 較例2の如くガスバリア層を設けても長時間の安定性に は劣ることがわかる。一方、実施例の如く透湿度の低さ 及びガスバリア性、就中、酸素透過率の低さに優れる樹 脂板(実施例1,2)を用いてそれにガスバリア層を設 30 晶表示装置を形成することが可能になる。 けることにより透湿度の低さ及びガスバリア性、就中、 酸素透過率の低さに高度に優れる液晶セル用基板(実施 例3, 4)が得られて、寿命や信頼性に優れる液晶セル が得られることがわかる。なお実施例1及び2では30 0時間の経過時点において、実施例3及び4では100 0時間の経過時点においてもその液晶セルは、初期の良 質な画質を保持するものであった。

### \* [0038]

【発明の効果】本発明によれば、耐湿性、ガスバリア 性、耐熱性、耐衝撃性、軽量性に優れる基板を得ること ができ、寿命や信頼性に優れる液晶セルを形成すること ができる。その結果、従来のガラス基板セルと同等の画 質を達成しつつ約60%の軽量化を実現した大画面の液

### 【図面の簡単な説明】

【図1】液晶セル用基板を例示した断面図。 【符号の説明】

1:液晶セル用基板

11:樹脂板

12:ガスバリア層

2:透明導電膜

【図1】



### フロントページの続き

(72)発明者 梅原 俊志

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(72)発明者 河本 紀雄

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(56)参考文献 特開 昭59-198427 (JP, A)

特開 昭64-50021 (JP, A)

特開 昭61-18925 (JP, A)

特開 昭61-20928 (JP, A)

特開 平4-199025 (JP, A)

特開 昭64-88425 (JP, A)

特開 昭60-260019 (JP, A)

特開 平4-299109 (JP, A)

特開 平5-186535 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.', DB名)

GO2F 1/1333 500